

SMP/SMC S1 Thermochimie
Corrigé de la Série 3

Exercice 1

1-



$\Delta_r S^\circ(1) > 0$, car $\Delta_r v_{\text{gaz}} = 2 > 0$

L'état final est plus désordonné que l'état initial car on a une augmentation du nombre de moles de gaz.



$\Delta_r S^\circ(2) < 0$, car $\Delta_r v_{\text{gaz}} = -3/2 < 0$

L'état final est plus ordonné que l'état. Diminution du nombre de moles de gaz



$\Delta_r S^\circ(3)$ faible : On a une faible variation du désordre car il n'y a pas de variation du nombre de moles de gaz au cours de la réaction
 $\Delta_r v_{\text{gaz}} = 0$

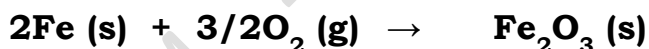
2-Condition de spontanéité : $\Delta_r S^\circ > \Delta_r H^\circ / T$ ou $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < 0$



$\Delta_r H^\circ(1) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s})$

$\Delta_r H^\circ(1) = \underline{136,4 \text{ kJ.mol}^{-1}} > 0$: La réaction est **endothermique**

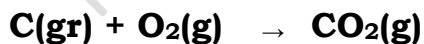
$\Delta_r G^\circ(1) = \underline{36,8 \text{ kJ.mol}^{-1}} > 0$ réaction **non spontanée** à $T=298\text{K}$ et $P=1\text{bar}$



$\Delta_r H^\circ(2) = \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$

$\Delta_r H^\circ(2) = \underline{-824,2 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0$: La réaction est **exothermique**

$\Delta_r G^\circ(2) = \underline{-742,3 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0$ réaction **spontanée** à $T=298\text{K}$ et $P=1\text{bar}$



$\Delta_r H^\circ(3) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$

$\Delta_r H^\circ(3) = \underline{-393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0$: La réaction est **exothermique**

$\Delta_r G^\circ(3) = \underline{-392,5 \text{ kJ.mol}^{-1}} < 0$ réaction **spontanée** à $T=298\text{K}$ et $P=1\text{bar}$

Exercice 2

	$2\text{SO}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	
$t = 0$	n_o		0	n_T
			0	n_o
t_{eq}	$n_o(1 - \alpha)$		$n_o\alpha$	$n_o\alpha/2$
				$n_o(1 + \alpha/2)$
P_i	$\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} P_T$		$\frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} P_T$	$\frac{\alpha/2}{1 + \frac{\alpha}{2}} P_T$

1- $P_{\text{SO}_2} = x_{\text{SO}_2} \cdot P_T = \frac{2\alpha}{(2 + \alpha)} \cdot P_T$ donc $\alpha = \frac{2P_{\text{SO}_2}}{2P_T - P_{\text{SO}_2}} = 0,25$

2- $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)} \cdot P_T$ $K_p = 0,22$

3- $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$ $\Delta_r G^\circ = 11,36 \text{ kJ/mol}$

4- $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta v_g}$ $\Delta v_g = 1$ $K_c = 2,97 \cdot 10^{-3}$

Exercice 3

1-a- $\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

$\Delta_r H_{298}^\circ = -88,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: La réaction est exothermique

1-b- $\Delta_r S_{298}^\circ = S^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{g}) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

$\Delta_r S_{298}^\circ = -125,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: le désordre diminue car le nombre de moles de gaz diminue dans le sens direct.

1-c- $\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{298}^\circ$

$\Delta_r G_{298}^\circ = -50,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{298}^\circ < 0$: Réaction spontanée à $T = 298\text{K}$ et $P = 1\text{bar}$

2-a- $\Delta_r G_{573}^\circ = \Delta_r H_{573}^\circ - 573 \cdot \Delta_r S_{573}^\circ$ $\Delta_r H_{573}^\circ \approx \Delta_r H_{298}^\circ$ et $\Delta_r S_{573}^\circ \approx \Delta_r S_{298}^\circ$

$\Delta_r G_{573}^\circ = -16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2-b- $K_{pT} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right)$ $K_{pT} = \exp\left(\frac{16,3}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 573}\right) \approx 30,7$

3-a

$$K_p = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} \quad P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = P - P(\text{H}_2\text{O}) - P(\text{C}_2\text{H}_4) \quad K_p = \frac{P - 2P(\text{H}_2\text{O})}{(P(\text{H}_2\text{O}))^2}$$

3-b

$$(P(\text{H}_2\text{O}))^2 + 0.065 \cdot P(\text{H}_2\text{O}) - 2,28 = 0$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{C}_2\text{H}_4) = \mathbf{1,48 \text{ bar}} \quad P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \mathbf{67,04 \text{ bar}}$$

4-a à P constante, si T augmente l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est le sens (2).

$$\text{Justification: } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (\text{puisque } \Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow K_p \text{ décroît avec } T)$$

4-b- à T constante, si la pression totale augmente l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses. C'est le sens (1)

Justification : $\Delta_r \nu_g = -1$, $K_p = K_x \cdot P^{\Delta_r \nu(g)} \Rightarrow$ Si P augmente K_x doit augmenter

4-c L'introduction d'un gaz inerte à T et V constants n'a pas d'effet sur l'équilibre.

$$\text{Justification : } K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta_r \nu(g)} \quad \frac{RT}{V} \text{ est constant, donc } K_n \text{ reste constant}$$